

Oxydoréduction

Exercice 1 : Nombres d'oxydation du chrome



► Nombres d'oxydation.

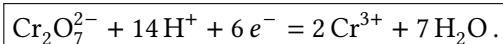
- 1 Le nombre d'oxydation d'un édifice monoatomique est égal à la charge de cet édifice, donc

$$\text{NO}(\text{Cr}) = 0 \quad \text{NO}(\text{Cr}^{2+}) = +\text{II} \quad \text{NO}(\text{Cr}^{3+}) = +\text{III}$$

- 2 Comme l'oxygène est le plus électronégatif des éléments présents dans l'édifice, alors son NO est égal à $-II$. La somme des NO étant égale à la charge totale de l'édifice, on en déduit

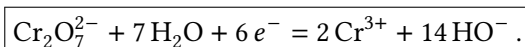
- pour l'ion chromate CrO_4^{2-} : $\text{NO}(\text{Cr}) + 4 \text{NO}(\text{O}) = \text{NO}(\text{Cr}) - 8 = -2$, donc $\text{NO}(\text{Cr}) = +VI$.
- pour l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $2 \text{NO}(\text{Cr}) + 7 \text{NO}(\text{O}) = \text{NO}(\text{Cr}) - 14 = -2$, donc $\text{NO}(\text{Cr}) = +VI$.

- 3 Le chrome possède un **nombre d'oxydation différent** dans les deux espèces, elles forment donc un couple redox. Le NO du chrome est plus élevé dans l'ion dichromate, c'est donc lui l'oxydant. En milieu acide, la demi-équation s'écrit



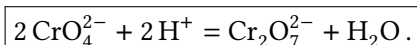
Rappel de méthode : on équilibre d'abord l'élément autre que O et H, puis ensuite O en rajoutant des molécules d'eau, puis ensuite H en rajoutant des protons H^+ , et enfin la charge en rajoutant les électrons.

En milieu basique, on obtient cette fois



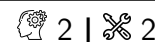
Rappel de méthode : Le plus fiable pour équilibrer une demi-équation redox en milieu basique est d'abord de l'écrire en milieu acide, puis de rajouter (des deux côtés) autant de HO^- que nécessaire pour compenser les H^+ et former H_2O : ici il y a 14 H^+ dans la demi-équation en milieu acide, donc il faut ajouter 14 HO^- de chaque côté pour passer en milieu basique. On simplifie enfin les molécules d'eau excédentaires.

- 4 Le chrome est **au même nombre d'oxydation dans les deux édifices**, ce n'est donc pas un couple redox. La demi-équation s'écrit avec exactement la même méthode que pour un couple redox ... sauf qu'il ne sera pas nécessaire d'ajouter des électrons pour équilibrer les charges.



La demi-équation met en jeu un échange de proton, mais pas d'électron, on est donc bien en présence d'un couple acide-base, dont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est l'acide et CrO_4^{2-} la base.

Exercice 2 : Nombres d'oxydation du soufre



► Nombres d'oxydation.

1 Le soufre étant moins électronégatif que l'oxygène, raisonnons en attribuant un NO de $-II$ à chaque oxygène présent dans l'édifice.

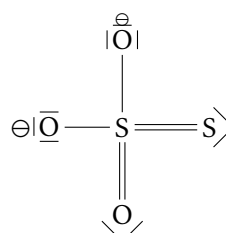
- Pour SO_2 : $NO(S) + 2 NO(O) = NO(S) - 4 = 0$ d'où $NO(S) = +IV$;
- Pour SO_4^{2-} : $NO(S) + 4 NO(O) = NO(S) - 8 = -2$ d'où $NO(S) = +VI$;
- Pour SO_3 : $NO(S) + 3 NO(O) = NO(S) - 6 = 0$ d'où $NO(S) = +VI$.

2 ► Pour $S_2O_3^{2-}$: $2 NO(S) + 3 NO(O) = 2 NO(S) - 6 = -2$ d'où $NO(S) = +II$;

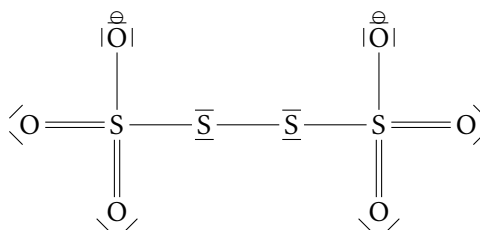
► Pour $S_4O_6^{2-}$: $4 NO(S) + 6 NO(O) = 4 NO(S) - 12 = -2$ d'où $NO(S) = 5/2$??? Un NO non-entier doit vous faire réagir ... mais vous avez beau vérifier votre calcul (si si vous l'avez fait), il semble juste.

3 **Thiosulfate $S_2O_3^{2-}$:**

- Décompte des électrons de valence :
 - O : $1s^2 2s^2 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
 - S : même famille donc 6 électrons de valence également avec possibilité d'hypervalence ;
 - on n'oublie pas la charge ;
 - Total : $2 \times 6 + 3 \times 6 + 2 = 32$ électrons soit 16 doublets.
- Conclusion : l'oxygène étant plus électronégatif que le soufre, c'est lui qui porte les charges négatives.



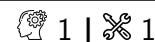
Tétrathionate $S_4O_6^{2-}$: relativement direct par rapport au schéma de Lewis précédent.



4 L'écriture des schémas de Lewis montre qu'il existe des liaisons S — S pour lesquelles le NO se calcule en attribuant la moitié des électrons de la liaison à chaque atome de soufre. On en déduit que le soufre est présent à **des nombres d'oxydation différents dans ces édifices**. Le NO calculé à la question ?? correspond au NO **moyen** des atomes de soufre dans l'édifice :

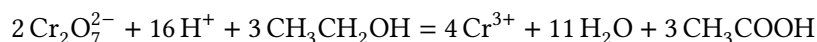
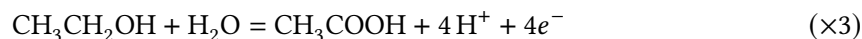
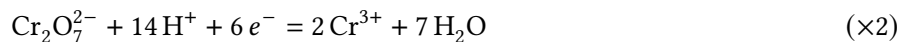
- dans $S_2O_3^{2-}$, l'atome de soufre central est au NO $+IV$ et l'atome de soufre périphérique au NO 0 , ce qui fait bien une moyenne de $+II$;
- dans $S_4O_6^{2-}$, les atomes de soufre liés aux atomes d'oxygène sont au NO $+V$ et les deux atomes de soufre centraux sont au NO 0 , ce qui fait bien une moyenne de $5/2$.

Exercice 3 : Éthylotest



► État final d'une transformation d'oxydoréduction.

- 1 Les espèces en présence sont l'éthanol et le dichromate. L'équation bilan de la transformation s'obtient à partir des demi-équations.



L'éthanol (réducteur) est **oxydé** et le dichromate (oxydant) est **réduit**.

- 2 La transformation met en jeu un échange de $6 \times 2 = 4 \times 3 = 12$ électrons. La constante d'équilibre s'écrit donc

$$K^\circ = 10^{\frac{12}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{228}.$$

Une approximation quasi-totale semble donc mieux que pertinente ☺

Cette relation peut se redémontrer à partir de l'unicité du potentiel à l'équilibre, mais le faire à chaque fois est fastidieux. Mieux vaut donc l'apprendre par cœur ... et vérifier systématiquement la cohérence de l'expression écrite avec la nature quantitative ou peu déplacée de la réaction, obtenue par la règle du gamma.

- 3 Si la concentration massique sanguine vaut $\tau_s = 0,50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ alors la concentration massique dans l'air expiré vaut

$$\tau_a = \frac{\tau_s}{2100} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On en déduit la concentration molaire

$$c_a = \frac{\tau_a}{M_{\text{éthanol}}} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- 4 Pour que tous les cristaux situés avant le trait de jauge se colorent en vert lorsque l'alcoolémie atteint sa valeur limite, il faut que la quantité de dichromate de potassium qui s'y trouve permette d'oxyder exactement les $n_0 = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ d'éthanol présentes dans le litre d'air expiré dans l'éthylotest. Procédons à un bilan de matière de la réaction entre l'éthanol présent dans l'air en quantité n_0 et le dichromate (quantité de matière initiale n_i) présent juste avant le trait de jauge. On se se préoccupe pas des autres espèces.

	$2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+	$3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	+	etc.
état initial	n_i		n_0		
état final	$n_i - 2\xi_F = 0$		$n_0 - 3\xi_F = 0$		

Ainsi,

$$\xi_F = \frac{n_i}{2} = \frac{n_0}{3} \quad \text{d'où} \quad n_i = \frac{2}{3}n_0$$

La masse à placer avant le trait de jauge vaut donc

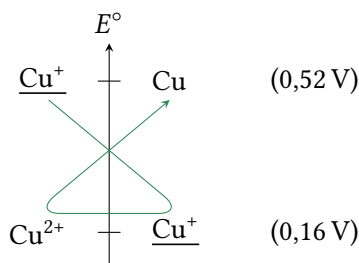
$$m = \frac{2}{3}n_0 M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1,0 \text{ mg}.$$

Exercice 4 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation

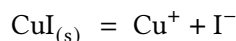


- Loi de Nernst ;
- Produit de solubilité.

1 On le constate à partir de la règle du gamma : on a **dismutation** de Cu^+ selon la réaction



2 CuI n'est pas une molécule mais un solide, on ne peut donc pas raisonner sur une formule de Lewis qui n'aurait pas de sens. On sait néanmoins que l'ion stable formé par l'iode est l'ion iodure I^- , d'où une réaction de dissolution du précipité qui s'écrit



par conservation de la charge, ce qui permet d'en déduire que le cuivre est au NO +I dans le précipité. Les demi-équations des couples où le précipité apparaît font nécessairement intervenir l'ion I^- , et s'écrivent



3 Pour les couples impliquant le précipité, la loi de Nernst s'écrit

$$E = E_3^\circ + 0,06 \log \frac{1}{[\text{I}^-]} \quad \text{et} \quad E = E_4^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{1}.$$

Comme le précipité CuI est par hypothèse présent (écrire la loi de Nernst n'aurait sinon aucun sens), la concentration $[\text{I}^-]$ peut être reliée au produit de solubilité,

$$[\text{Cu}^+][\text{I}^-] = K_s \quad \text{donc} \quad [\text{I}^-] = \frac{K_s}{[\text{Cu}^+]}.$$

Pour relier les potentiels standard les uns aux autres, utilisons l'unicité du potentiel à l'équilibre. D'abord,

$$E = E_1^\circ + 0,06 \log [\text{Cu}^+] = E_3^\circ + 0,06 \log \frac{1}{[\text{I}^-]}$$

et en introduisant le produit de solubilité

$$E_1^\circ + 0,06 \log [\text{Cu}^+] = E_3^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^+]}{K_s}$$

ce qui permet d'identifier

$$E_3^\circ = E_1^\circ - 0,06 \text{p}K_s = -0,14 \text{ V}.$$

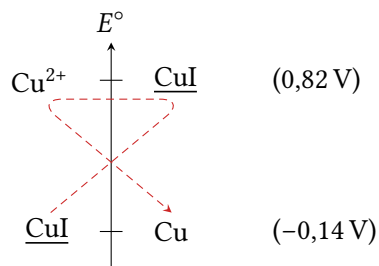
De même,

$$E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_4^\circ + 0,06 \log ([\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]) = E_4^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]K_s}{[\text{Cu}^+]}$$

d'où par identification

$$E_4^\circ = E_2^\circ + 0,06 \text{p}K_s = 0,82 \text{ V}.$$

4 La règle du gamma montre que la dismutation de CuI ne peut avoir lieu : le précipité est donc stable, ou en d'autres termes le cuivre (I) a été stabilisé par précipitation.



Piles

Exercice 5 : Pile chrome fer

oral banque PT | 1 | 1 | 1

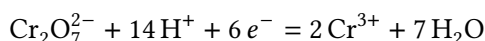


- Loi de Nernst ;
- Structure et fonctionnement d'une pile.

1 La demi-équation s'écrit $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$. Lorsque la demi-pile est isolée, son potentiel se détermine par la loi de Nernst

$$E_1 = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,73 \text{ V}$$

2 La demi-équation de la demi-pile n° 2 est



et d'après la loi de Nernst

$$E_2 = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,18 \text{ V}$$

en utilisant $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 Voir figure 1. Les électrons vont du pôle $\ominus$ (côté fer) au pôle $\oplus$ (côté chrome). Du côté $\ominus$, il y a départ d'électrons et l'excès de charge positive ainsi formé est compensé par la migration des anions du pont salin. Du côté $\oplus$, il y a arrivée d'électrons et l'excès de charge négative qui apparaît est compensé par la migration des cations du pont salin.

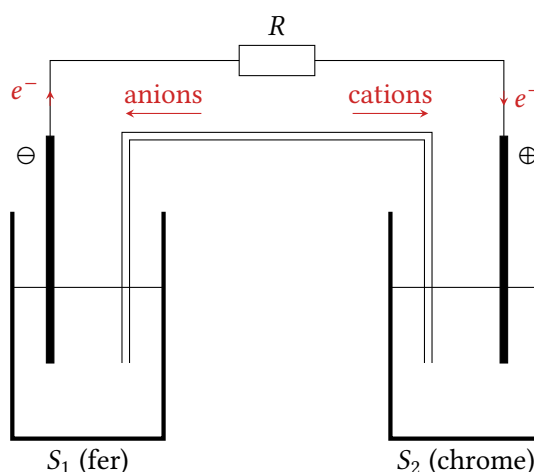


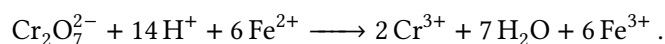
Figure 1 – Schéma de principe de la pile chrome fer.

4 La cathode est le lieu de la réduction donc de la consommation d'électrons : c'est donc l'électrode n° 2. L'anode est l'électrode où a lieu l'oxydation, donc la production d'électrons, c'est-à-dire l'électrode n° 1. La fém vaut

$$E_0 = E_{\text{cath}} - E_{\text{an}} = 0,45 \text{ V}.$$

Dans une pile, la cathode est toujours l'électrode de potentiel le plus élevé et l'anode celle de potentiel le plus faible ... mais attention, c'est l'inverse pour un électrolyseur. Seules les définitions en termes d'oxydation et de réduction sont universelles.

- 5 Simple combinaison linéaire des demi-équations précédentes :



Exercice 6 : Pile de concentration



- Loi de Nernst ;
- Structure et fonctionnement d'une pile ;
- Capacité d'une pile.

- 1 D'après la loi de Nernst,

$$E_1 = E^\circ + 0,06 \log \frac{c'_1}{c_1} = 0,79 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_2 = E^\circ + 0,06 \log \frac{c'_2}{c_2} = 0,75 \text{ V}.$$

Le potentiel de Nernst n'ayant pas la même valeur pour les deux couples, c'est que le système n'est pas à l'équilibre. La fém vaut

$$e = E_1 - E_2 = 0,04 \text{ V}.$$

- 2 Voir figure 2. La connaissance des potentiels $E_1 > E_2$ permet d'identifier le sens de déplacement des électrons de la demi-pile 2 vers la demi-pile 1, puis leur nature anode ou cathode (il y a consommation d'électron à la cathode).

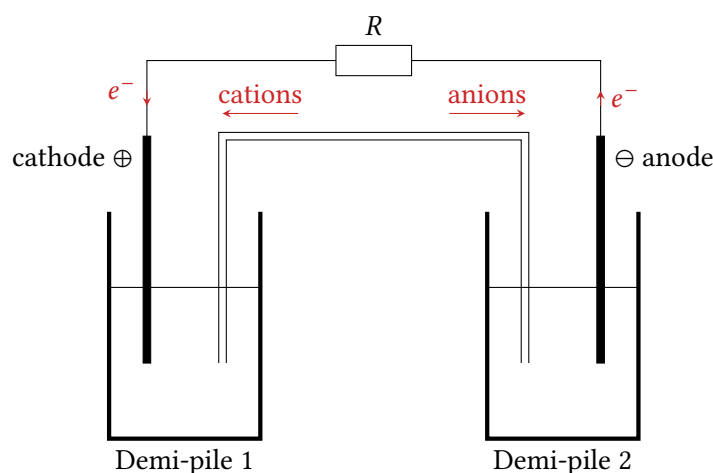
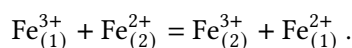


Figure 2 – Schéma de la pile de concentration.

- 3 En indiquant entre parenthèses le numéro de la demi-pile où chaque espèce est produite ou consommée, l'équation de fonctionnement de la pile s'écrit



Contrairement aux apparences, il ne se passe pas « rien » puisque la composition de chaque demi-pile change ... même si la composition globale du système reste la même.

- 4 Lorsque l'équilibre est atteint, le potentiel est le même dans les deux demi-piles. En notant x_{eq} l'avancement volumique à l'équilibre de la réaction de fonctionnement,

$$E = E^\circ + 0,06 \log \frac{c'_1 - x_{\text{eq}}}{c_1 + x_{\text{eq}}} = E^\circ + 0,06 \log \frac{c'_2 + x_{\text{eq}}}{c_2 - x_{\text{eq}}}$$

ce qui donne en tenant compte des égalités numériques $c_1 = c'_2$ et $c'_1 = c_2$

$$\frac{c_2 - x_{\text{eq}}}{c_1 + x_{\text{eq}}} = \frac{c_1 + x_{\text{eq}}}{c_2 - x_{\text{eq}}} \quad \text{soit} \quad c_2 - x_{\text{eq}} = c_1 + x_{\text{eq}} \quad \text{donc} \quad x_{\text{eq}} = \frac{c_2 - c_1}{2} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

... résultat que l'on aurait pu deviner sans trop de peine ! On en déduit les quantités de matière finales,

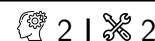
$$n_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{Fe}^{3+}} = (c_2 - x_{\text{eq}})V = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

5 L'avancement molaire de la réaction est ici égal au nombre d'électrons ayant transité dans le système, d'où

$$Q = x_{\text{eq}}V\mathcal{F} = x_{\text{eq}}V N_A e = 240 \text{ C}$$

où $\mathcal{F} = N_A e = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante de Faraday.

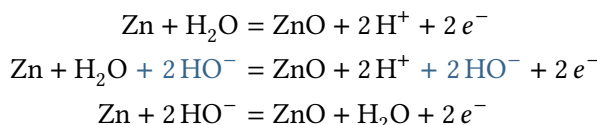
Exercice 7 : Pile alcaline AAA



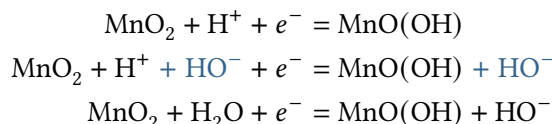
- Structure et fonctionnement d'une pile ;
- Capacité d'une pile.

1 La première demi-pile est constituée du dioxyde de manganèse et de la poudre de carbone, la deuxième de la poudre de zinc en présence d'hydroxyde de potassium. Les deux électrodes assurant la jonction entre les demi-piles et le circuit électrique sont les collecteurs de courant anodique et cathodique. Le pont salin est le séparateur poreux, généralement en cellulose (papier).

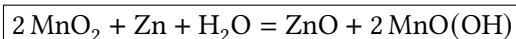
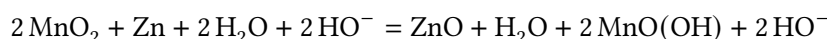
2 À l'anode :



À la cathode :



La réaction de fonctionnement est donc



3 La capacité Q permet de déterminer l'avancement final ξ_F de la réaction : puisque la réaction met en jeu l'échange de deux électrons,

$$Q = 2\xi_F \times \mathcal{F} \quad \text{soit} \quad \xi_F = \frac{Q}{2\mathcal{F}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

La masse m_{Zn} de zinc initialement présente vérifie donc

$$\frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \geq \xi_F \quad \text{soit} \quad m_{\text{Zn}} \geq 1,5 \text{ g}.$$

et celle de dioxyde de manganèse

$$\frac{1}{2} \frac{m_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} \geq \xi_F \quad \text{soit} \quad m_{\text{MnO}_2} \geq 4,05 \text{ g}$$

On constate ainsi que seule la moitié de la masse de la pile correspond réellement aux réactifs, le reste étant dû aux électrodes, au boîtier, etc.

Exercice 8 : Accumulateur lithium métal

inspiré Centrale MP 2022 | 3 | 2



- Structure et fonctionnement d'une pile ;
- Capacité d'une pile.

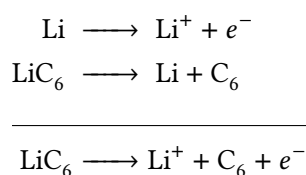
1 D'après son numéro atomique, le lithium se trouve dans la **deuxième ligne et première colonne** du tableau périodique, juste en dessous de l'hydrogène. Il s'agit d'un **métal alcalin**. Comme tous les alcalins (sodium, potassium, etc.) c'est un réducteur très puissant, susceptible de réagir violemment avec l'eau : $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) < E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$. Il est donc nécessaire d'utiliser un électrolyte organique pour éviter toute explosion.

De nombreux métaux présentent un potentiel standard inférieur à celui de l'eau, sans pour autant conduire à une réaction explosive. L'explication est à chercher du côté de la cinétique : lorsque la réaction entre l'eau et le métal est très lente, elle conduit à une corrosion progressive du métal, mais sans risque d'accumulation de dihydrogène et donc d'explosion. Dans le cas du lithium, le ralentissement cinétique n'est pas suffisant pour empêcher la réaction.

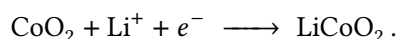
Notons que cette question de culture chimique me semble à la limite du programme, si ce n'est du mauvais côté de la limite ...

2 On constate que des électrons sont libérés à l'électrode en graphite, signe qu'une oxydation s'y déroule : il s'agit donc de l'anode. À l'inverse, ces électrons sont consommés à l'électrode en oxyde de cobalt, qui est donc la cathode.

3 Les différentes équations de réaction s'écrivent

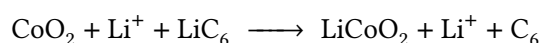


4 En considérant que le lithium a un NO de +I et l'oxygène de -II, on en déduit que le cobalt a un NO de +III dans LiCoO_2 et de +IV dans CoO_2 . C'est donc CoO_2 l'oxydant et LiCoO_2 le réducteur. La réaction électrochimique qui a lieu à cette électrode s'écrit

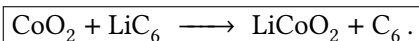


Comme le solvant est organique, il n'y a pas de H^+ à même d'intervenir dans le processus électrochimique ... mais on comprend facilement que l'ion lithium remplit un rôle analogue.

5 L'équation globale de fonctionnement est donc



qui se simplifie en



6 Les deux espèces qui réagissent sont deux solides, physiquement séparés en deux électrodes. Le rôle du pont salin étant d'empêcher les réactifs d'être en contact direct, il n'est pas nécessaire ici.

7 D'après la loi de Nernst, le potentiel de l'anode (électrode de lithium) vaut

$$E_{\text{Li}} = E_1^\circ + 0,06 \log[\text{Li}^+].$$

De même, le potentiel de la cathode (électrode de CoO_2) vaut

$$E_{\text{CoO}_2} = E_2^\circ + 0,06 \log[\text{Li}^+].$$

Ainsi, la fém de la pile est

$$e = E_{\text{MnO}_2} - E_{\text{Li}} \quad \text{soit} \quad e = E_2^\circ - E_1^\circ = 3,68 \text{ V}.$$

8 La formule chimique LiC_6 montre que la structure peut contenir jusqu'à un atome de lithium pour six atomes de carbone. Ainsi, la nombre d'atomes de lithium pour $m_0 = 1 \text{ g}$ de graphite s'écrit

$$N_{\text{Li}} = \frac{N_{\text{C}}}{6} = \frac{n_{\text{C}} \times N_{\text{A}}}{6} = \frac{m_0 N_{\text{A}}}{6M_{\text{C}}} = 8,4 \cdot 10^{21}.$$

Chaque atome de lithium peut libérer un électron, mais seule la moitié des atomes participe, la charge pouvant être délivrée s'écrit donc

$$Q = \frac{N_{\text{Li}}}{2} e = \frac{m_0 N_{\text{A}} e}{12M_{\text{C}}}$$

En se ramenant à la masse de l'électrode, la capacité massique $q = Q/m_0$ s'écrit donc

$$q = \frac{\mathcal{F}}{12M_{\text{C}}} = 0,185 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}.$$

Rappelons que $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ s}$ donc $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 1 \text{ A} \times 3600 \text{ s} = 3600 \text{ C}$.

Titrage d'oxydoréduction

Exercice 9 : Dosage iodométrique de l'eau de Javel

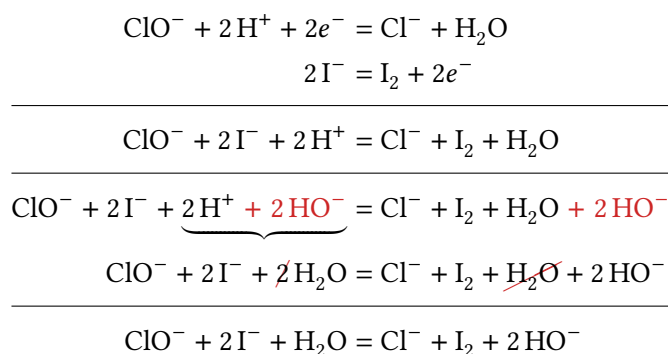
écrit PT chimie 2018 |  2 |  1 | 



► Titrage indirect.

1 Si la solution était acidifiée avant l'ajout d'ions iodure, alors la réaction entre Cl^- et ClO^- écrite dans l'énoncé aurait lieu immédiatement, ce qui fausserait évidemment le résultat du titrage.

2 La première étape a lieu en milieu basique.

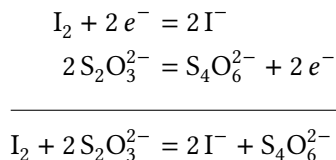


Rappel de méthode : pour équilibrer une équation redox en milieu basique, on commence par l'équilibrer « comme d'habitude » avec des H^+ ; puis on ajoute de part et d'autre de l'équation autant de HO^- qu'il n'apparaît de H^+ ; et enfin on simplifie les H_2O qui apparaissent des deux côtés.

La règle du gamma montre le caractère quasi-total de la transformation.

L'énoncé indique que les ions iodure sont introduits en excès, ce que l'on peut vérifier. Compte tenu des nombres stœchiométriques, on en déduit que la quantité de matière de I_2 formée est égale à la quantité de matière initiale de ClO^- que l'on cherche, notée n_0 .

3 L'équation de titrage s'écrit



4 À l'équivalence,

$$\frac{n_0}{1} = \frac{c_2 V_E}{2} \quad \text{soit} \quad n_0 = \frac{c_2 V_E}{2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

5 La concentration c_0 en ions hypochlorite dans la solution S_0 vaut donc

$$c_0 = \frac{n_0}{V_0} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

d'où on déduit la concentration C de la solution commerciale

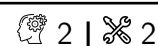
$$C = 10 c_0 = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Pour déterminer le degré chlorométrique on raisonne sur 1 L de solution commerciale, qui contient $n = 1,5 \text{ mol}$ d'ions ClO^- et autant de Cl^- . La réaction de médiamutation dont l'équation est donnée formerait alors 1,5 mol de dichlore. D'après l'équation d'état des gaz parfaits, cela correspond à un volume

$$V = \frac{nRT}{P} = 34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 34 \text{ L},$$

ce qui indique que **l'eau de Javel étudiée titre à 34°Chl**, un peu moins que ce qu'indique l'étiquette ... ce qui est possible compte tenu du vieillissement.

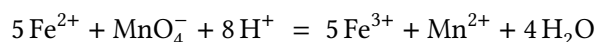
Exercice 10 : Détermination de potentiels standard par titrage



- Titrage direct ;
- Suivi potentiométrique ;
- Mesure d'une grandeur thermodynamique à partir d'une courbe de titrage.

1 On ne peut pas mesurer de potentiel, mais seulement une différence de potentiel. L'électrode de référence sert à donner un potentiel connu.

2 MnO_4^- est un oxydant, donc Fe^{2+} doit agir comme un réducteur, donc dans le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. La réaction s'écrit



Bilan de matière pour un volume V quelconque versé depuis la burette :

	5Fe^{2+}	+	MnO_4^-	+	8H^+	=	5Fe^{3+}	+	Mn^{2+}	+	$4 \text{H}_2\text{O}$
initial	CV_0		CV		cte		0		0		solvant
$V < V_E$	$CV_0 - 5CV$		0		cte		$5CV$		CV		solvant
$V = V_E$	$\simeq 0$		$\simeq 0$		cte		$5CV_E = CV_0$		$CV_E = CV_0/5$		solvant
$V > V_E$	0		$CV - CV_E$		cte		$5CV_E = CV_0$		$CV_E = CV_0/5$		solvant

3 Il faut raisonner sur le couple dont les deux espèces sont présentes en quantité de matière macroscopique, c'est-à-dire $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pour $V < V_E$. La loi de Nernst s'écrit

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Par un bilan de matière, on montre que

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{CV_0 - 5CV}{V + V_0} \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{3+}] = \frac{5CV}{V + V_0}.$$

De plus, la relation à l'équivalence s'écrit

$$CV_E = \frac{CV_0}{5} \quad \text{soit} \quad V_0 = 5V_E.$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{5CV}{CV_0 - 5CV} \right) \\ &= E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{5V}{5V_E - 5V} \right) \\ &= E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{V}{V_E - V} \right) \end{aligned}$$

Par conséquent, lorsque $V = V_E/2 = 5 \text{ mL}$, alors $E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$. On en déduit

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = U(V_E/2) + E_{\text{ECS}} = 0,77 \text{ V}.$$

4 Après l'équivalence, ce sont MnO_4^- et Mn^{2+} qui sont présents en quantité macroscopique. D'après la loi de Nernst,

$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Comme $[\text{H}^+] \simeq 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (pH quasi-nul tout au long de l'expérience), et d'après le bilan de matière,

$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{CV - CV_E}{CV_E} \right) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{V - V_E}{V_E} \right)$$

C'est cette fois lorsque $V = 2V_E = 20 \text{ mL}$ que $E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$, d'où on déduit

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = U(2V_E) + E_{\text{ECS}} = 1,52 \text{ V}.$$

5 Impossible d'utiliser les expressions précédentes directement car les deux réactifs sont présents à l'état de traces, l'approximation de transformation totale ne permet donc pas de calculer leurs concentrations. Il faut donc utiliser l'unicité du potentiel, exprimé pour les deux couples à partir de la loi de Nernst :

$$E_E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_E}{[\text{Fe}^{2+}]_E} \quad \text{et} \quad E_E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]_E}{[\text{Mn}^{2+}]_E}.$$

De plus, d'après le bilan de matière,

$$[\text{Fe}^{3+}]_E = 5[\text{Mn}^{2+}]_E$$

et comme les espèces sont apportées en proportions stœchiométriques à l'équivalence, alors on a également

$$[\text{Fe}^{2+}]_E = 5[\text{MnO}_4^-]_E$$

Par conséquent,

$$6E_E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 5E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_E [\text{MnO}_4^-]_E}{[\text{Fe}^{2+}]_E [\text{Mn}^{2+}]_E}$$

d'où

$$E_E = \frac{1}{6} \left[E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 5E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) \right].$$

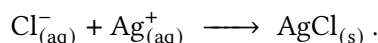
Exercice 11 : Titrage d'un sérum physiologique exemple officiel banque PT | 2 | 2 |


- *Titration direct ;*
- *Suivi potentiométrique ;*
- *Mesure d'une grandeur thermodynamique à partir d'une courbe de titrage.*

1 La concentration attendue vaut

$$c^* = \frac{9}{23 + 35,5} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2 La réaction de titrage est



À l'équivalence,

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Ag}^+} \quad \text{donc} \quad c_f V_f = c_0 V_E$$

avec $c_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration de la solution titrante et $V_f = 5 \text{ mL}$ le volume titré. Comme la solution commerciale a été diluée cinq fois avant d'être dosée, on en déduit sa concentration

$$c = 5c_f = \frac{5c_0 V_E}{V_f}.$$

Le volume équivalent correspond au maximum de la dérivée dU/dV , soit $V_E = 16 \text{ mL}$, et ainsi

$$c = 0,16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

ce qui est parfaitement compatible avec la valeur attendue compte tenu de l'incertitude sur l'estimation du volume équivalent.

3 La tension mesurée correspond à la différence du potentiel de Nernst entre les deux électrodes,

$$U = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4}.$$

Le potentiel de l'électrode de référence est constant (sinon ce ne serait pas une électrode de référence!!) et celui de l'électrode d'argent est donné par la loi de Nernst, soit

$$U = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log[\text{Ag}^+] - E(\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}) = 0,18 + 0,06 \log[\text{Ag}^+].$$

4 À la demi-équivalence, la moitié des ions chlorure ont été consommés et les ions argent sont présents en concentration infinitésimale. La concentration en chlorure vaut alors

$$[\text{Cl}^-]_{E/2} = \frac{c_f V_f / 2}{V_0 + V_E / 2} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme le précipité est présent, la concentration en Ag^+ se déduit de la loi d'action des masses,

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = K_s \quad \text{d'où} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}.$$

En combinant ce résultat avec celui de la question précédente,

$$U_{E/2} = 0,18 + 0,06 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]_{E/2}} = 0,18 - 0,06 \text{p}K_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-]_{E/2}$$

et finalement

$$\text{p}K_s = \frac{1}{0,06} (0,18 - 0,06 \log [\text{Cl}^-]_{E/2} - U_{E/2}) = 9,8,$$

ce qui est tout à fait compatible avec la valeur tabulée compte tenu des imprécisions de lecture.